

研究紹介

酸化染毛剤の染色メカニズム (その1)

上甲 恭平

1. 髪の毛を染める¹⁾

髪の毛を染める行為(染毛:ヘアカラーリング)の起源は古く、紀元前3500年の古代エジプトの時代から、植物や動物、鉱物を使って行われてきたと言われている。古代では、美のためのみではなく、政治的、宗教的な意味を持っていた。日本での染毛について言えば、源平盛衰記や平家物語の中に、武将が戦いで自分を少しでも強く若く見せるために、白髪染めをして出陣したという話が記されている。

中世以降は美しさの1つの表現として髪色を変えるなどの努力が行われてきた。日本においても同様に地毛の明るさは女性の悩みであったらしい。明治38年頃(1905年)に現在の酸化染料の原型であるパラフェニレンジアミン(pPDA)を用いた染毛剤が販売されるまでは、タンニン酸と鉄分を用いたいわゆる“おはぐろ”を利用し、10時間もかけて染めていた。しかし、1990年代中頃に、ロックの影響を受けたファッションとして極一部において行われていた“茶髪”が、高校生以上の若年の男女の間で好まれ流行するようになるまでは、染毛は白髪を隠すための染毛が主流であった。

茶髪が好まれ流行するようになって以来、美容・ファッション等の若者向けのメディアがヘアカラーを「軽い感じがする、明るく爽やか」というプラスイメージで扱ったこともあり、多くの若者が髪を茶色に染めるようになった。1990年代末には、社会人でも業種によっては茶髪が許容されるようになり、日本人のファッションの一つとして定着した。中年層や年配女性の間でも白髪を染める目的で茶髪にすることが多くなった。かつての染髪に対する悪いイメージは薄くなり、日本人の間でも女性を中心に「染めていても似合っていれば構わない」という考え方が大勢を占めていると言える。おしゃれ(または身だしなみ)のスタイルの一つとして市民権を得たと言える。最近では、日本人女性の黒髪ロングヘアの美しさを復活させようとする流れも見られ、黒髪とヘアカ

ラーのいずれもが受け入れられた生活文化へと展開を見せている。

2. ヘアカラー剤

現在、市場に販売されているヘアカラー剤にはさまざまなタイプがあるが、染色メカニズムの違いと染色の持続性により図1のように分類される。日本の薬事法では、染毛剤(医薬部外品)と染毛料(化粧品)に分類されている。染毛剤は、酸化染料を配合した酸化染毛剤と、ポリフェノールや金属イオンなどを配合した非酸化染毛剤に分けられる。染毛料は、半永久染毛料と一時染毛料に分けられ、半永久染毛料には酸性染料を配合した酸性染毛料と塩基性染毛料やHC染料などの新規染料を用いた新規染毛料がある。一時染毛料は毛髪着色料やテンボラリーカラーと言われ、顔料などを使用した染毛料である。

現在のヘアカラー剤の主原料は有機合成染料であるが、始めて使用されたのは、1845年のピロガロールである。現在、世界的に使用されている酸化染料のpPDAは、1863年ドイツのA・W・ホフマンにより合成された。また、酸化剤として広く使用されている過酸化水素は、1818年に既にフランスのテナールにより発見されており、現在の酸化染毛剤の原型である過酸化水素との組み合わせによる染色法は、1883年にフランスのP・モネーにより特許が取得された。その5年後には、E・エルドマンがジアミン、アミノフェノール類及び関連化合物による毛皮や頭髮の染色特許を取得し商品化も進んだ。

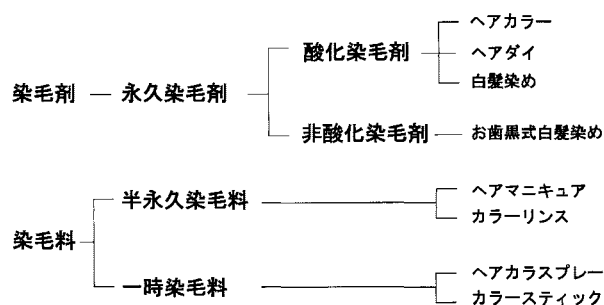


図1 ヘアカラー剤の分類

3. 酸化染毛剤

酸化染毛剤は、通常酸化染料を含む第1剤（通常 pH 9～11 のアルカリ性に調整）と酸化剤を含む第2剤（通常過酸化水素を安定化するために pH 3～4 の酸性）で構成されている。酸化染料には pPDA や硫酸トルエン-2,5-ジアミン等の染料中間体（プレカーサー）およびレゾルシン、メタフェニレンジアミン等の調色剤（カップラー）、さらにニトロパラフェニレンジアミン等の染料が目的の発色に応じて組み合わせて配合されている。染料中間体は酸化剤で酸化されると重合し発色するので、濃い色に染色する色素の主骨格となる。カップラーは単独で酸化してもほとんど発色しないが、プレカーサーと共に酸化するとプレカーサー単独での発色とは異なった色に発色する。

第1剤には、第2剤に配合されている過酸化水素を活性化するために一般にアンモニア水等のアルカリ剤が配合されている。使用直前に1剤と2剤を混合し、毛髪に塗布する。

塗布された混合染毛剤では、過酸化水素の働きにより毛髪中のメラニン色素を酸化分解し毛髪を明るくするとともに、プレカーサーとカップラーとの酸化重合反応を促進するように、脱色と染色が同時に起こっている。

4. 溶液中での酸化重合反応機構

既に述べたように、酸化染料は古くから使用されており、その反応機構についても多くの研究者により明らか

にされてきた。図2は溶液中での代表的な酸化染料の酸化重合反応スキームを示したものであり現在広く受け入れられている。この図に示したように基本的な反応機構についてはほぼ確立されていると言えるが、プレカーサーとカップラーの組み合わせによっては細部の反応が未確定なものも残されている。このモデル図は、70年代から80年代にかけて報告されてきた主に J. E. コルベトラ²⁾の研究に基づき提案されたものである。

すなわち、基本的な酸化重合反応はまずプレカーサーが過酸化水素等の酸化剤により酸化され、p-ベンゾキノンイミン（反応活性イミン体）となることから始まる。この反応活性イミン体はカップラーの電子密度に富んだ炭素位置で反応し、二環体であるジフェニルアミン（ロイコ染料）を生成する。このジフェニルアミンはインド染料に速やかに酸化され発色する。

また、ある種のプレカーサーとカップラーの組み合わせの場合、インド染料はカップラーと三環体を生成するように反応する。カップラーがレゾルシンのような場合には、さらに多環体染料へと反応が進行すると考えられている。

5. ケラチン繊維に対する酸化染料の染着

酸化染料を用いたケラチン繊維の染色挙動をコントロールする因子には、染料中間体（プレカーサー、カップラー）濃度、主要添加成分（アルカリ、過酸化水素、界面活性剤）の濃度、染料水溶液の pH、極性、温度が挙げられる。これらの因子が異なることによってケラチン

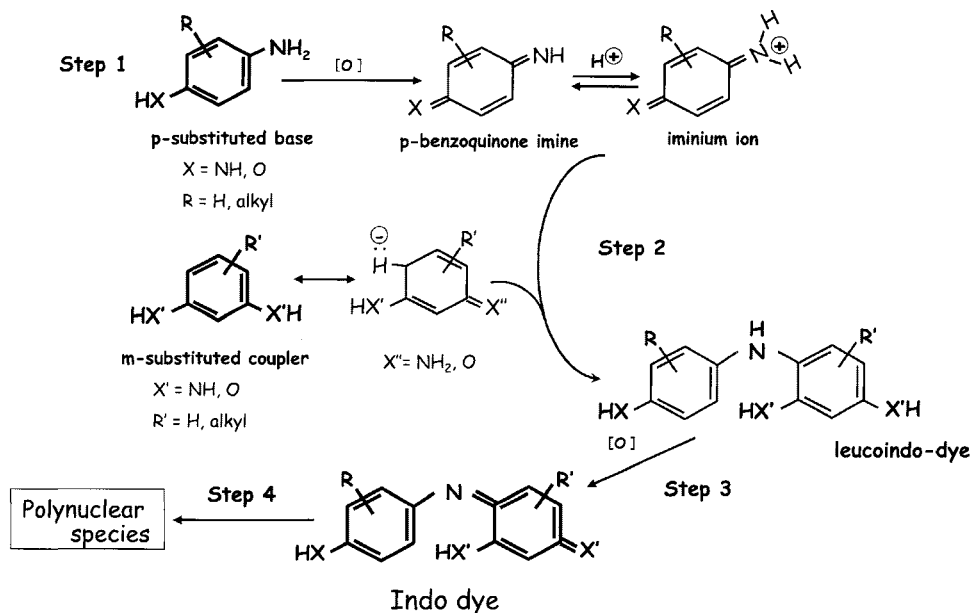


図2 酸化染料の基本反応スキーム, (X, X'=NH, O ; R, R'=H, alkyl)

繊維の染色濃度（着色度）が異なることについては多くの報告がある³⁾⁻⁷⁾。しかし、この染色濃度の差違は条件の違いによる染料中間体の反応性と過酸化水素による分解性とが関係するものであり、ケラチン繊維に対する酸化染色機構そのものの変化によるものでないと考えられている。

5.1 ケラチン繊維に対する酸化染料の染着機構

ケラチン繊維に対する酸化染料による染着機構については、K. C. ブラウン⁴⁾らは溶液中での反応機構より類推し、
 (1) 未反応の染料中間体が繊維中に浸透拡散し、繊維内部で溶液中と同様の反応が起こり発色・吸着する。
 (2) 溶液中で生成した酸化染料が繊維中に浸透拡散し吸着する。
 (3) 溶液中で生成したロイコ体が繊維中に浸透拡散した後、繊維内で酸化され発色・吸着する。
 のいずれかによるとし、彼らはいずれもが関与すると述べている。

その後、ケラチン繊維への染着機構を詳しく取り扱った研究報告は見あたらない。そのため、ヘアケア業界では(1)説を広く受け入れ、酸化染毛剤の染着機構を説明している。

ところが、我々は酸化染料による染毛実験を行っている中で、(1)説の機構により染着するとしては説明できない実験事実を見出した。このことをきっかけとして、我々は系統的な実験計画に基づき酸化重合染着機構のより詳細な検討を行うこととした。以下では、これまで明らかになった機構を実験結果に基づき述べる⁸⁾。

5.2 酸化染色機構の検証

5.2.1 酸化染色機構の検証：その1

まず、(1)説で染色されるのであれば、絹やナイロン等種類の異なる繊維も染色できるはずである。そこで、まず絹やナイロン等の羊毛以外の繊維への酸化染料の染色性を調べるため、あらかじめ酸化重合した酸化染料による染色を行なった。

実験では、二環体を生成することが知られている p-アミノフェノール (pAP) と p-アミノ-o-クレゾール (pAOC) を用い、二環体酸化染料である 2-アミノ-5-メチルインドフェノール染料を合成した。この染料をエタノール：水=2：8 のアルコール水溶液で溶かし一定濃度の染料溶液 (pH 7.6) を調整し、一定条件 (浴比 1：40, 30°C, 30 min) のもとポリエステル、絹、アクリル、レーヨン、羊毛、綿、ナイロン布を染色した。図 3 に各種繊維の染色サンプルおよびそれらの繊維表面濃度を K/S 値で表した結果を示した。

結果として、羊毛、絹、ナイロンは濃色に、レーヨンが薄く染色されているが、綿とアクリル、ポリエステルは染色されていない。アクリルおよびポリエステルは染色温度が低く、ガラス転移点以下であることから染色されないが、綿の場合には二環体酸化染料の分子量が小さいため親和性はないと考えられる。それに対して、このインドフェノール染料は羊毛、絹、ナイロンに対して親和性を有していると考えられる。

このことから、染色溶液中に酸化染料が合成されたならば、その染料はケラチン繊維中に浸透拡散できるといえる。また、絹、ナイロンも同様に染色可能であるといえる。

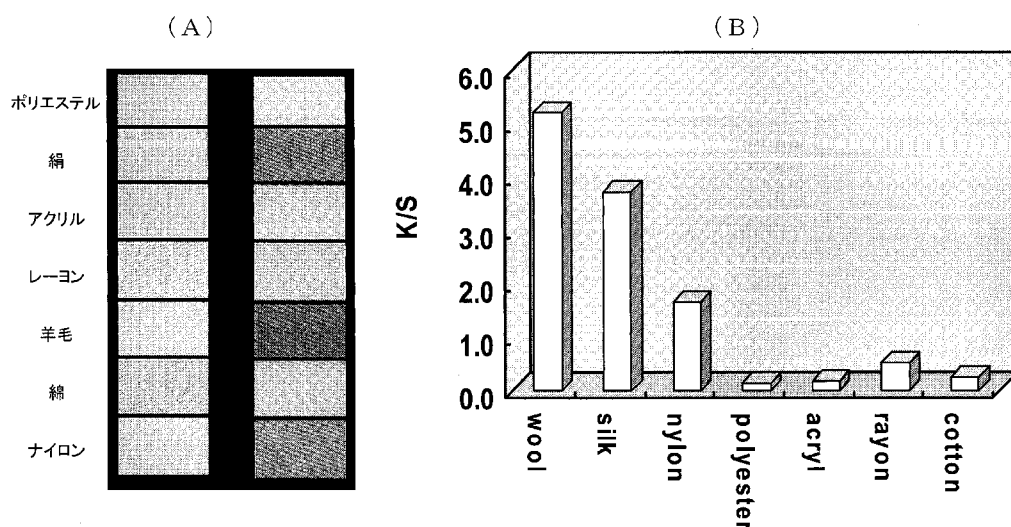


図 3 合成酸化染料 (preformed indophenol dye) による異種繊維の染色性
 (A) 染色サンプルの写真, (B) 各繊維の K/S 値

ところで、実際の染毛ではクリーム状染毛剤が用いられている。このクリーム状染毛剤には染料中間体が保存中に酸化重合しないように安定剤として還元剤とキレート剤が添加されている。そのため、チューブより出した時点ではクリームには色はなくクリーム色のままである。実際の染毛では、この無色のクリームに酸化剤が添加されたクリームと混合し、その混合クリームを毛髪に塗布し放置する。放置時間とともに毛髪は徐々に染色されるがクリームも着色する。すなわち、酸化重合された染料は染色初期には存在せず、染毛と同時にクリーム内にも酸化染料が生成する状態である。したがって、実際の染毛では(2)の機構による染色の寄与度は低いものと考えられる。

5.2.2 酸化染色機構の検証：その2

次に、実際の染毛剤と類似の溶液条件を作製し、その染色系での染色挙動を検討した。図4は、pAP, pAOC, 炭酸アンモニウム/アンモニア, アスコルビン酸, EDTA

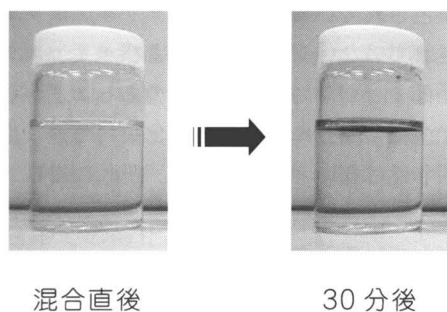


図4 アスコルビン酸/EDTA 含有 pAP/pAOC システムでの過酸化水素水溶液混合直後と 30 分放置後の混合溶液の様子

を含んだ 1 剤に、過酸化水素水溶液である 2 剤を等量混合して調整した溶液の混合直後と 30 分間放置後の溶液の写真である。

通常、pAP, pAOC の炭酸アンモニウム/アンモニア溶液では溶解後、直ちに酸化重合が進行し溶液は着色するが、この写真のように、アスコルビン酸と EDTA を含むことで過酸化水素混合後においても、30 分放置した後でも溶液は透明であり、染料合成による発色は見られない。

すなわち、溶液中では安定剤の働きによって酸化重合反応が進行しないか、あるいは還元反応によりインドフェノール染料まで反応が進行していないことがわかる。ただし、30 分放置した溶液では空気と触れている液表面が紫色に着色しており、気/液界面では反応が進行していることがわかる。市販のクリーム染毛剤においても、空気と接触するクリーム表面では発色が早く、空気含有量の少ない内部では遅いとする現象が観察されている。

ここで、アスコルビン酸/EDTA 含有 pAP/pAOC システムを市販クリーム染毛剤のモデル溶液として、図3に示した各種繊維を染色した。図5に浴比 1 : 40, pH 9.95, 30°C, 30 min で染色した各種繊維の染色サンプルおよびそれらの表面濃度を K/S 値で表した結果を示した。

これらの図から明らかなように、安定剤を含む溶液で染色した場合、合成酸化染料が染まる絹、ナイロンもほとんど着色しておらず、羊毛以外の繊維は染色されないことがわかる。既に表示したように、絹、ナイロンは pAP/pAOC 系の合成酸化染料で染色されることから、安定剤を含む溶液系での染色には、酸化重合反応を引き起

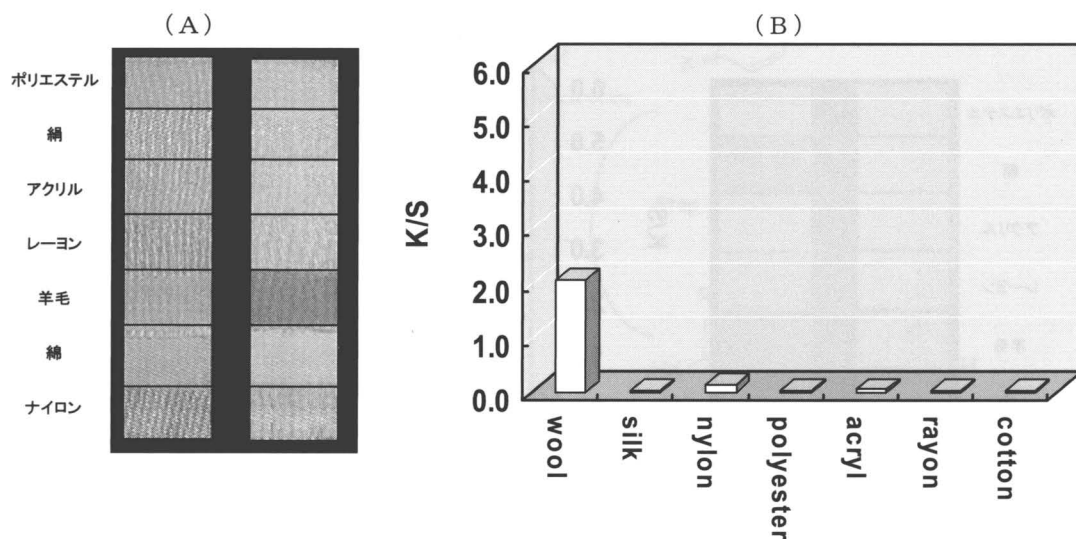


図5 アスコルビン酸/EDTA 含有 pAP/pAOC システムによる異種繊維の染色性
(A) 染色サンプルの写真, (B) 各繊維の K/S 値

こす反応因子が必要であり、絹、ナイロンにはそれが備っていないと考えることができる。

したがって、酸化染料による染色は染料中間体と酸化剤が繊維内部に浸透拡散した後に酸化重合するとした単純な酸化染色機構では進行していないと云える。ただし、染料中間体と酸化剤が繊維内部に浸透拡散していないことを示すものではない。

5.2.3 酸化染色機構の検証：その 3

図 6 は羊毛布をアスコルビン酸/EDTA 含有 pAP/pAOC システムで染色した際の着色挙動を写真撮影したものである。左は溶液のみを、右は羊毛布を入れたものである。

この図をもう少し詳しく観察してみると、染色開始 5 分後では溶液はどちらも変化していないが、羊毛布はほんのりと紫色に変化し始めている。10 分後、羊毛布は布全体が紫色に着色されるが、よく観察すると布目がより濃く着色していることがわかる。その後、時間経過とともに布を構成している糸が濃く着色されている様子が観察できるが、布端の撚りがほぐれた糸では色目は薄く、濃く見えている部分は繊維間の溶液中にある染料によるものであると考えられる。

一方、溶液の変化は、ブランク溶液は図 2 に示した結果と同じく、空気と接触する表面で発色が認められるのみであり、ブランク溶液と異なり染色溶液では、布に接触している溶液に着色しているが、布から離れた部分では着色は見られない。より詳しく観察すると、布から染料が沸き立つように溶液中に流れでている様子が観察で

きる。これは布表面付近で重合した染料が溶液中に拡散する様子を示している。

以上の観察結果は、アスコルビン酸/EDTA 含有 pAP/pAOC システムでの染色においては、羊毛繊維と接触することにより酸化重合反応が進むことを意味するものである。また、この染色挙動から一見繊維内部で反応しているようにも見るができるが、既に述べたように染色初期より布目や繊維間に重合染料による着色が認められることから、繊維内部で反応した染料が溶液中に溶け出していると考ええることには無理がある。

したがって、酸化染色機構の過程に液/固界面反応が含まれていると考えられた。

5.2.4 酸化染色機構の検証：その 4

これまでの結果から、羊毛は絹やナイロンにはない酸化重合に寄与する反応因子を有しており、この反応因子が液/固界面反応に重要な役割を果たしているものと考えられる。ここで、まず羊毛繊維が有している反応因子について検討することとした。

羊毛繊維への酸性染料の染色過程については、既によく知られており、健全な羊毛繊維であれば染料等の親水性溶質はクチクル/クチクル間の接合域を構成する細胞間物質より繊維内部に浸透する。このことから、酸化染色系においても酸化染料反応物も同様の機構で羊毛繊維内に浸透するものと考えられる。すなわち、液/固界面反応はクチクル/クチクル接合域（あるいは周辺）で生じていると考えられる。

そこで、細胞膜複合体 (CMC) を改質の影響について調べた。図 7 は 99% 蟻酸を用いて室温にて所定時間処理した羊毛繊維をアスコルビン酸/EDTA 含有 pAP/pAOC システムで 30°C、30 分間染色した場合の表面濃度を K/S 値で表した結果である。

この図には染色状態の写真も示したが、蟻酸処理によりほとんど染色されなくなることがわかる。蟻酸処理は 1 日から 7 日まで行ったが 1 日処理でその効果は認められるようである。このことから、酸化染色には CMC が深く関わっていることが明らかになった。

蟻酸処理は CMC 構成成分である非ケラチンタンパクや脂質を抽出し、CMC の構造を崩すことができる処理方法である。このことから、染色されなくなった要因としては、

- (1) CMC 構成成分の抽出にともなう構造変化により酸化染料の有効染着領域が消滅した。
 - (2) 酸化重合反応に関与する反応因子 (CMC 構成成分) が抽出とともに除去された。
- が考えられる。

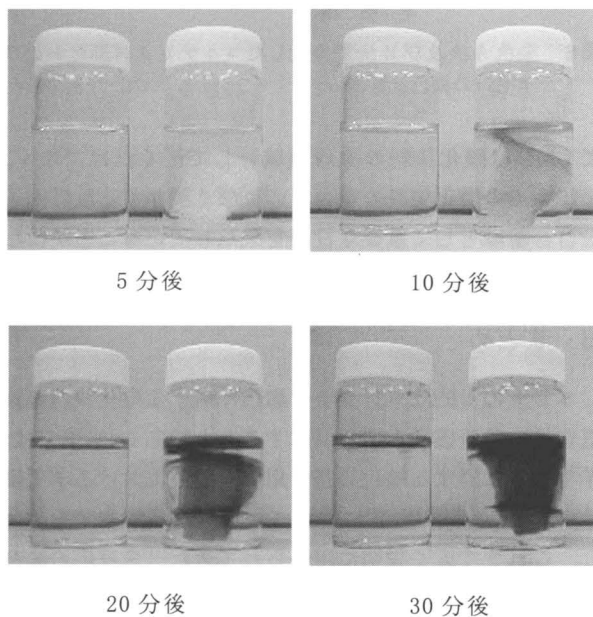


図 6 アスコルビン酸/EDTA 含有 pAP/pAOC システムによる羊毛布を染色した時の着色挙動

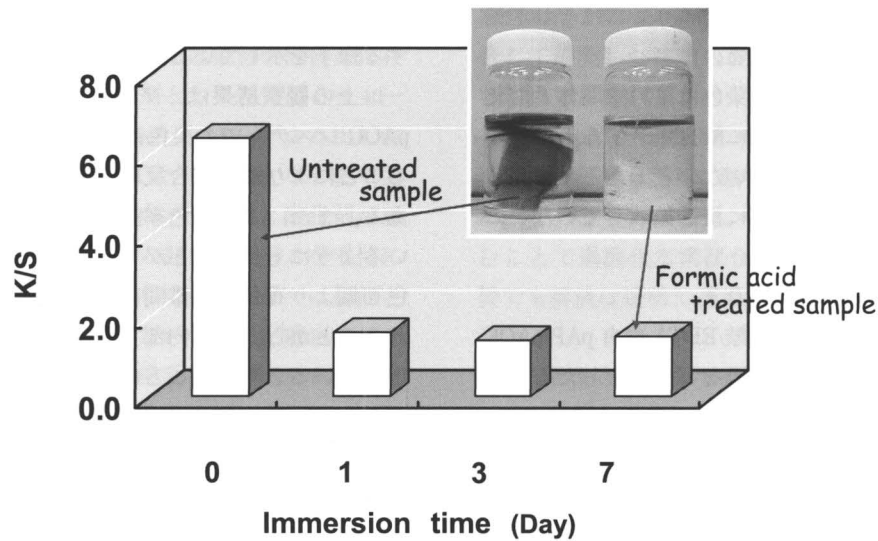


図7 アスコルビン酸/EDTA 含有 pAP/pAOC システムによる蟻酸処理繊維の染色性（染色状態の写真 左：未処理羊毛布，右：蟻酸処理羊毛）

そこで、(1)の要因を確かめるために合成酸化染料による染色を試みた。データは省略するが、未処理羊毛に比べ蟻酸処理時間が長くなるにしたがい染色量 (K/S 値) は増大する結果が得られた。このことから、CMC 構成成分の抽出が酸化染料の染着域を減少させたためでないことがわかる。さらに、蟻酸処理は CMC 構成成分である非ケラチンタンパクを抽出すると捉えられてきたが、コルテックス細胞に対する影響については明確な議論はなされていない。そこで、コルテックス細胞に対する酸化染料の染色性についても調べた。図8はコルテックス細胞と羊毛布とを pAP/pAOC 系システムを用いて、A 法(空気酸化により合成された酸化染料溶液による染色)および B 法(アスコルビン酸/EDTA 含有染色システムによる染色)により 30°C、30 分間染色した染色サンプルを表したものである。この図には比較のため酸性染料である Orange II (pH 4.2) で染色したコルテックス細胞試料も載せたが、コルテックス細胞は濃い赤橙色に着色しており、コルテックス細胞の染色性はコルテックス細胞化による影響はないものと考えられる。これらの染色試料から明らかのように、本実験で用いた A 法および B 法の染色条件下では、いずれの染色系においてもコルテックス細胞には染着していないことから、酸化染料はコルテックス細胞には染着できないことがわかる。

したがって、CMC の改質にともなう染色量低下の原因は、酸化重合反応の触媒として作用する反応因子 (CMC 構成成分) が抽出とともに除去されたことが関与していると結論した。

以上の結果から、羊毛繊維への酸化染料の染着にとっ

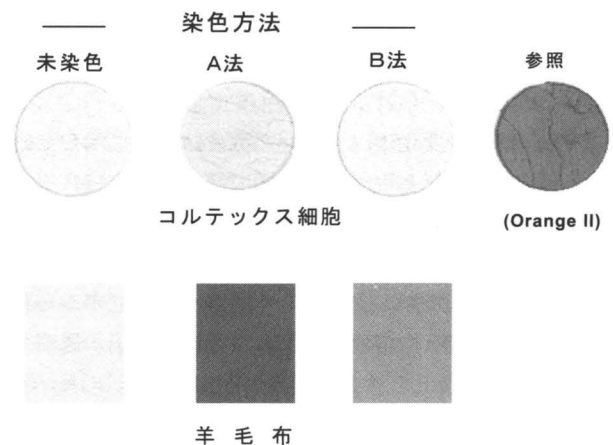


図8 染色 A 法及び B 法で染色したコルテックス細胞および羊毛布の染色試料

て CMC は酸化染料の染着領域として働くだけでなく、繊維上での酸化染料の重合反応に深く関与する触媒因子を含む組織として重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

6. まとめ

本研究の目的は、ケラチン繊維に対する酸化染料の染着領域や染着機構を明らかにすることである。本稿では、羊毛繊維に対する酸化染料を用いた染色における羊毛繊維の CMC 組織の影響について検討した研究内容を紹介し、これまで広く説明に用いられてきた「未反応の染料中間体が繊維中に浸透拡散し、繊維内部で溶液中と同様の反応が起こり発色・吸着する。」とした染着機構では染着していないことを述べた。また、羊毛繊維への酸化

染料の染色にとって CMC は酸化染料の染色領域として働くだけでなく、繊維上での酸化染料の重合反応に深く関与する触媒因子を含む組織として重要な役割を果たしていることも報告した。

今回は、CMC 構成成分の酸化重合染色機構への関与について検討した結果を紹介するとともに、過去に行われてきた酸化染料による生成機構やケラチン繊維への染色性の研究成果や新たに得たさまざまな結果を総合し、これまで毛髪関連業界で説明されてきた機構とは異なる染色機構を提案する予定である。

文 献

- 1) 日本ヘアカラー工業会, 資料集より
- 2) 例えば: J. F. Corbett, Hair Coloring, Rev. Prog. Coloration. Vol. 15 52-65 (1985).
- 3) H. H. Tucker, Hair Coloring with Oxidation Dye Intermediates, J. Soc. Cosmetic Chemists, 18, 609-628 (1967).
- 4) K. C. Brown, S. Pohl, A. E. Kezer, and D. Cohen, Oxidative dyeing of Keratin fibers, J. Soc. Cosmet. Chem., 36, 31-37 (1985)
- 5) H. Nerenz, P. Huppmann, K. Schrader, Computer-Supported Formulation of Oxidative Hair Dyes, Allured's Cosmetics and Toiletries, Vol. 116, 55-60 (2001).
- 6) 清峰章, ヘアカラーにおける発色の機構と見え方, 化粧品誌, 28, 140-145 (2004).
- 7) 新川隆史, 繊維学会予稿集, 59, 120 (2004).
- 8) 上甲恭平, 吉勝友美, 坂田佳子, 繊維学会誌 Vol. 62, 280-286 (2006).